

Japanese Patent Application Laid-Open Number: No. 63-133501

Publication Date: Jun. 6, 1988

Application Number: Japanese Patent Application No. 61-280233

Filing Date: Nov. 25, 1986

Inventor: Tanaka, Hideaki

Inventor: Arai, Mitsuo

Applicant: NIPPON MEKTRON, LTD.

2. CLAIMS

1. A method for producing a PTC composition, comprising kneading at least one polymer with conductive particles to uniformly disperse the conductive particles in the polymer, wherein the polymer and the particles are kneaded to incorporate the particles into the polymer by the use of a kneader and then kneaded to uniformly disperse the particles in the polymer by the use of two rolls.

2. The method for producing a PTC composition according to claim 1, wherein at least two polymers are used, and wherein each of the polymers is pre-kneaded with the conductive particles in a predetermined ratio using the kneader and then each of the pre-kneaded products obtained is kneaded in a predetermined ratio using the two rolls.

3. The method for producing a PTC composition according to claim 1 or 2, wherein pre-kneading is carried out at a

temperature in the range of the melting point of the polymer to a temperature higher than the melting point by 50°C.

4. The method for producing a PTC composition according to any one of claims 1 to 3, wherein the kneading is carried out at a temperature in the range of the highest melting point among the polymers to a temperature higher than the highest melting point by 70°C.

5. The method for producing a PTC composition according to claim 1 or 2, wherein the pre-kneading is carried out by adding the conductive particles to the polymer, which has been softened by previously heating at a temperature in the range of the melting point of the polymer to a temperature higher than the melting point by 30°C, and then kneading the conductive particles and the polymer for a long period of time.

6. The method for producing a PTC composition according to claim 5, wherein the pre-kneading is carried out for 60 to 240 minutes.

7. The method for producing a PTC composition according to claim 5 or 6, wherein the kneading is carried out at a temperature in the range of a temperature higher than the highest melting point among the polymers by 20°C to a temperature higher than the highest melting point by 50°C.

8. The method for producing a PTC composition according to any one of claims 1 to 7, wherein the conductive particles are particles of carbon black.

Example 1

A composition having PTC properties was prepared. The constituent materials of the composition are shown below.

Polymer: high-density polyethylene ("HDPE 5100" manufactured by Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.) 55 wt%

Conductive particles: carbon black ("Sterling V", Cabot Corporation) 45 wt%

The raw materials of a PTC composition were fed to a closed-system kneader ("PBV type" manufactured by Irie Shokai K.K.), and then they were kneaded for 5 minutes at 160°C. Next, the obtained kneaded product was fed to two rolls ("191-TM type" manufactured by Yasuda Seiki Seisakusho., Ltd.), and was then kneaded for 10 minutes at 160°C to obtain a PTC composition. Each of the PTC compositions obtained had an error of $\pm 0.5\%$ in the filling amount of carbon black. The dispersion σ of each of room temperature resistance values of PTC devices obtained using the PTC compositions was 1 m Ω .

⑩ 公開特許公報 (A)

昭63-133501

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)6月6日

H 01 C 7/02
C 08 J 3/20
H 05 B 3/14

C E S

2109-5E
Z-8115-4F
E-7719-3K
A-7719-3K
7206-4F

// B 29 B 7/00

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 P T C組成物の製造法

⑮ 特 願 昭61-280233

⑯ 出 願 昭61(1986)11月25日

⑰ 発 明 者 田 中 秀 明 茨城県稲敷郡基崎町天宝喜757 日本メクトロン株式会社
南茨城工場内

⑱ 発 明 者 荒 井 光 男 茨城県稲敷郡基崎町天宝喜757 日本メクトロン株式会社
南茨城工場内

⑲ 出 願 人 日本メクトロン株式会 東京都港区芝大門1丁目12番15号
社

⑳ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

P T C組成物の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも1種の重合体及び導電性粒子を混練して該重合体中に該粒子を均一に分散することからなるP T C組成物を製造する方法であつて、該重合体と該粒子との混練が、ニーダーで該重合体中へ該粒子を取込む混練をし、次いで2本ロールで該重合体中へ該粒子を均一に分散させる混練をすることからなるP T C組成物の製造法。

2. 用いられる重合体が少なくとも2種であり、該ニーダーで各重合体毎にその重合体と該粒子とを所定の割合で予備混練し、次いで、得られた各予備混練物を所定の割合で該2本ロールで本混練する、特許請求の範囲第1項記載のP T C組成物の製造法。

3. 予備混練が、重合体の融点と該融点より

50℃高い温度との温度範囲で行われる、特許請求の範囲第1項または第2項記載の製造法。

4. 本混練が、重合体中の最高融点と該融点より70℃高い温度との温度範囲で行われる、特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の製造法。

5. 予備混練が、重合体の融点と該融点より30℃高い温度との温度範囲に予め加熱され軟化した重合体に、導電性粒子を添加して長時間混練することからなる、特許請求の範囲第1項または第2項記載の製造法。

6. 予備混練が60～240分間行われる、特許請求の範囲第5項記載の製造法。

7. 本混練が、重合体中の最高融点より20℃高い温度と該融点より50℃高い温度との温度範囲で行われる、特許請求の範囲第5項または第6項記載の製造法。

8. 導電性粒子がカーボンブラックである、特許請求の範囲第1項乃至第7項のいずれかに記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電気材料の製造法に関し、より詳細には、温度上昇に伴って比較的狭い温度領域で電気抵抗が急増する性質（PTC特性（Positive temperature coefficient））を有する材料組成物、すなわち、PTC組成物の製造法に関する。

(従来の技術)

PTC組成物は、一定の温度に上昇すると発熱が止まるヒータ、正特性サーミスタ（PTC THERMISTOR）、感熱センサ、電池などを含む回路が短絡したとき過電流を所定の電流以下に制限し他方その短絡が取除かれたとき回路が復帰する回路保護素子などに利用することができる。PTC組成物として、現在種々の物質が開発され、例えば、ポリエチレン、エチレン-アクリル酸共重合体など少なくとも1種の重合体の樹脂にカーボンブラックなどの導電性粒子が均一に分散されたものがある。

従来、PTC組成物の製造法は、一般的に、重

合などの導電性粒子の充填量のバラツキ並びに密度分布のバラツキのないPTC組成物を製造することのできる方法を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、上述の目的達成のために種々の試験・研究の結果、先ずニーダーで混練し、次いで2本ロールで混練すれば、良好なPTC特性を有する組成物が得られるとの知見を得て、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明のPTC組成物の製造法は、少なくとも1種の重合体およびカーボンブラックなどの導電性粒子を混練し該重合体中に該粒子を均一に分散することからなるPTC組成物を製造する方法であつて、該重合体と該粒子との混練が、ニーダーで該重合体中へ該粒子を取込む混練をし、次いで、2本ロールで該重合体中へ該粒子を均一分散させる混練をすることからなることを特徴とするものである。

この発明の好ましい態様において、少なくとも2種の重合体及び導電性粒子を混練して該重合体

合体として用いる1種はそれ以上の樹脂に必要量のカーボンブラックを添加し、ニーダーおよび2本ロールで混練して製造されている。樹脂中にカーボンブラックを均一分散させることができることから、通常、2本ロールが用いられている。（発明が解決しようとする問題点）

PTC組成物として好ましい特性は、高温で抵抗値（ピーク抵抗）が大きいことと共に、室温で100 mΩ以下の低い抵抗値（室温抵抗）を有すること、すなわち、ピーク抵抗/室温抵抗の高い比を得ることである。

しかしながら、従来のPTC組成物の製造法では、必ずしも低い室温抵抗値が得られず、カーボンブラックの導電性粒子の充填量のバラツキ、並びにカーボンブラックの密度分布のバラツキによつて製造ロットごとに室温抵抗が異なるという問題点がある。

本発明は、上述の背景に基づいてなされたものであり、その目的とするところは、100 mΩ以下の低い室温抵抗を有すると共に、カーボンブラッ

ク中に該粒子を均一分散することを含むPTC組成物を製造する方法であつて、該重合体と該粒子との混練が、各重合体と粒子とを各重合体の融点より高い所定温度で夫々に予備混練し、次いで各予備混練物を所定の割合で本混練することができる。

この発明の好ましい態様として、予備混練を、重合体の融点と該融点より50℃高い温度との温度範囲で行うことができる。

この発明の好ましい態様として、本混練を、重合体中の最高融点と該融点より10℃高い温度との温度範囲で行うことができる。

この発明の別の態様として、予備混練を、重合体の融点と該融点より30℃高い温度との範囲に重合体を予め加熱・軟化し、導電性粒子を添加して行うことができる。

予備混練に際し重合体を予め加熱・軟化する態様において、予備混練を60分～240分行い、本混練を120分以内で行うことが望ましい。

以下、この発明を、より詳細に説明する。

重合体

この発明に於いて用いる重合体として、ポリエチレン、ポリエチレンオキシド、 ϵ -4-ポリブタジエン、ポリエチレンアクリレート、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテル、ポリカプロラクタム、フッ素化エチレン-プロピレン共重合体、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化エチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアルキレンオキシド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、フッ素樹脂、およびこれ等の中から選ばれた少なくとも2種のブレンドポリマー等がある。この発明において、重合体の種類、組成比などは、所望の性能、用途などに応じて適宜選択することができる。

導電性粒子および添加物

重合体に分散される導電性粒子としては、カー

ボンブラック、黒鉛、銅、銀、金、銅などの導電性物質の粒子、および鋳めつき粒子などを用いることができる。

P T C組成物の調製に際して、上記の重合体、導電性粒子以外に、必要に応じて種々の添加剤を混合することができる。そのような添加剤として、例えば、アンチモン化合物、リン化合物、塩素化合物、臭素化合物などの難燃剤、酸化防止剤、安定剤などがある。

このP T C組成物は、その原材料、重合体、導電性粒子、その他添加剤を所定の割合いで配合・混練して調製される。

混練

この発明の特徴の一つは、重合体と導電性粒子との混練に際して、先ず、ニーダーで重合体中に導電性粒子を取込む混練をし、次いで、取込み混練物を2本ロールに装入してそこで重合体中に導電性粒子を均一に分散させる混練をすること、すなわち、二段階に分けて混練することである。

この発明において、取込み混練と分散混練との

二段階混練を、それぞれ予備混練と本混練とに対応させることもできる。すなわち、用いる重合体を少なくとも2種とし、その重合体と導電性粒子との混練を、各重合体毎に、その重合体と導電性粒子と予備混練し、次いで各予備混練物を所定の割合いで本混練することもできる。この発明において予備混練は、各重合体毎に、その重合体と導電性粒子とを混練して行われる。重合体と粒子との配合割合は、目的組成物の粒子含量、重合体の種類、ニーダーの種類などに応じて適宜選択することができる。この発明において、予備混練前に粉砕、加熱、混合などの前処理をしてもよい。予備混練に際する温度は、予備混練する重合体の融点からその融点より80℃、好ましくは、50℃高い温度の温度範囲である。これは、その範囲で、混練する重合体がゲル化して導電性粒子を均一に分散させることができるからである。

予備混練前に重合体の加熱の前処理をする場合、重合体をその融点から+30℃の範囲に予め加熱し軟化させた後、導電性粒子を添加して予備混練

することが好ましい。この態様では、予備混練は、60～240分の長い時間で行うことが望ましい。

予備混練後、得られた各予備混練物が、所定の割合で、2本ロールで本混練される。各予備混練物の割合は、目的組成物中の重合体及び導電性粒子組成に応じて適宜選択することが好ましい。予備混練と同様に、本混練前に、前混合、加熱、添加物混入などの前処理を行うことができる。予備混練および本混練に用いられる装置は、各々、ニーダーおよび2本ロールである。この発明において混練に際する温度は、用いる重合体の融点のうち最も高い融点からその融点より80℃、好ましくは、10℃高い温度までの温度範囲である。したがって、用いる重合体の種類によつてその温度範囲が異なる。予備混練に際し予め加熱・軟化させる態様では、用いる重合体の融点うち最も高い融点より80℃高い温度からその融点より50℃で本混練することが好ましい。

添加剤をP T C組成物に混入させる場合、この添加剤を予備混練の前、本混練の前後のいずれ

かに、または、予備混練若しくは本混練と同時に添加してもよい。

この発明によつて得られたPTC組成物は、種々の用途に用いることができる。例えば、PTC素子に用いる場合、このPTC組成物をフィルム状に成形し、フィルムの上に金属箔の電極を熱圧着して積層体を形成し、この積層体を所定の寸法に切断し、電極表面にリード線を半田付け、スポット溶接法などで接合してPTC素子を製造することができる。

(作用)

この発明が上記のように構成されているので、下記のように作用する。

2本ロールは、導電性粒子を重合体中に均一に分散させるために用いる際に有効であるが、2本ロールの構造上から開放系になる。他方、ニーダーはその構造上から閉鎖系にすることができるが、良好な分散を得ることが難しい。この発明において、先ず、閉鎖系のニーダーで混練し、添加した実質的に全ての導電性粒子を重合体中に取込ませ、

次いで、2本ロールで混練して均一に分散する。従つて、導電性粒子の充填量を正確に制御することができると共に、混練物中での導電性粒子の均一な分散を可能にすることができる。それ故に、室温抵抗のバラツキ幅を狭めることができる。

この発明の好ましい態様において、各々の重合体が各最適条件で混練されるので、十分に均一に導電性粒子が重合体中を分散される。したがつて、絶縁性の重合体中を導電性粒子が不連続的に存在するので、本発明のよるPTC組成物に、高い抵抗性を付与する。

この発明による予備混練に際し重合体を予め加熱・軟化させる態様では、重合体が軟化しているので、添加されたカーボンブラックなどの導電性粒子のストラクチャーがせん断力により破壊されることがなく均一に分散される。更に、本混練を重合体の融点+20℃から+50℃の温度で練合わせるので、カーボンブラックなどの導電性粒子のストラクチャーがせん断力により破壊されず、しかも高温ではないので重合体の劣化、流動化を

防止することができる。

(実施例)

この発明を、例示によつて具体的に説明する。

実施例1

下記組成のPTC特性を有する物質を調製した。

	重量%
重合体…高密度ポリエチレン	…55
(東洋曹達製、HDPE 5100)	
導電性粒子…カーボンブラック	…45
(キャボット社製スカーリングV)	

PTC組成物の原料を閉鎖系のニーダー(入江商会株式会社製、PBV型)に投入し、160℃、5分で混練し、次いで、得られた混練物を2本ロール(安田精機株式会社製、191-TM型)に投入し、10分間、160℃で混練した。得られたPTC組成物についてのカーボンブラックの充填量の誤差は±0.5%であり、そのPTC組成物から得たPTC素子の室温抵抗のバラツキは $\sigma=1\text{ m}\Omega$ であつた。

比較例1

ニーダーのみで10分間、160℃で混練したこと以外、実施例1と同様にPTC組成物およびPTC素子を調製し、試験した。

その結果、カーボンブラックの充填量の誤差は±0.5%、室温抵抗のバラツキは $\sigma=5\text{ m}\Omega$ であつた。

比較例2

2本ロールのみで10分間、160℃で混練したこと以外、実施例1と同様にPTC組成物およびPTC素子を調製し、試験した。

その結果、カーボンブラックの充填量の誤差は±1.5%、室温抵抗のバラツキは $\sigma=1\text{ m}\Omega$ であつた。

これらの結果から、この発明によつてカーボンブラック充填量の正確な制御およびカーボンブラックの均一な分布(室温抵抗の狭いバラツキ幅)が達成されたことがわかる。

(発明の効果)

この発明によつて次の効果を得ることができる。

実施例で実証されるよう従来法によるPTC組成物に比べて導電性粒子充填量のより正確に制御され、並びに室温抵抗の狭いバラツキ幅になるPTC素子を得ることができる。

出願人代理人 佐 藤 一 雄